

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
Hideshi NISHIKAWA et al.)
Serial No.: not yet assigned)
Filed: March 26, 2004)

For: SILICON ANNEALED WAFER AND SILICON EPITAXIAL WAFER

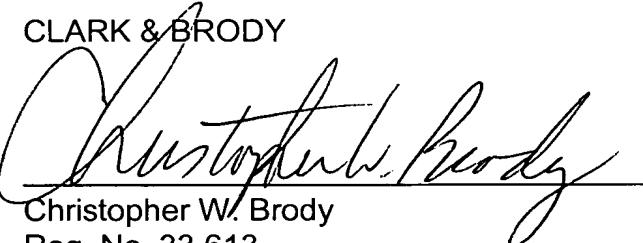
CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant for the above-identified application, by his attorney, hereby claims the priority date under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-097665, filed April 1, 2003, and acknowledged in the Declaration of the subject application. A certified copy of the Application is attached.

Respectfully submitted,

CLARK & BRODY
By 
Christopher W. Brody
Reg. No. 33,613

1750 K Street, NW, Suite 600
Washington, DC 20006
Telephone: 202-835-1111
Facsimile: 202-835-1755
Docket No.: 12054-0025
Date: March 26, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月 1日
Date of Application:

出願番号 特願2003-097665
Application Number:

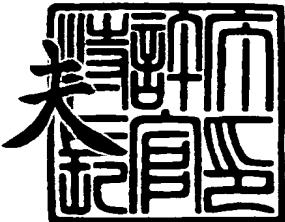
[ST. 10/C] : [JP2003-097665]

出願人 三菱住友シリコン株式会社
Applicant(s):

2003年11月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫





【書類名】 特許願
【整理番号】 K1001D0206
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 29/06
【発明の名称】 シリコンウェーハおよびその製造方法
【請求項の数】 4
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝浦1丁目2番1号
三菱住友シリコン株式会社内
【氏名】 西川 英志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝浦1丁目2番1号
三菱住友シリコン株式会社内
【氏名】 高瀬 伸光
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝浦1丁目2番1号
三菱住友シリコン株式会社内
【氏名】 江頭 和幸
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝浦1丁目2番1号
三菱住友シリコン株式会社内
【氏名】 早川 裕
【特許出願人】
【識別番号】 302006854
【氏名又は名称】 三菱住友シリコン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100103481
【弁理士】
【氏名又は名称】 森 道雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038667

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203086

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンウェーハおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アニール処理により表面に無欠陥層を形成させたアニールウェーハであって、母材ウェーハは、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³未満の単結晶のCOP欠陥発生領域からなり、COP欠陥の大きさは最頻値が $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ $0.2\mu\text{m}$ を超えるものではなく、酸素析出評価熱処理を施したときに形成される酸素析出物密度が 1×10^4 個/cm²以上、ウェーハ径方向におけるBMD（酸素析出物）の密度の最大値／最小値比が3以下で、表面にはCOP欠陥の存在しない無欠陥層が深さ $5\mu\text{m}$ 以上形成されていることを特徴とするシリコンアニールウェーハ。

【請求項 2】

表面にエピタキシャル層を形成させたウェーハであって、母材ウェーハは、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³未満の単結晶のCOP欠陥発生領域からなり、COP欠陥の大きさは最頻値が $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ $0.2\mu\text{m}$ を超えるものではなく、酸素析出評価熱処理を施したときに形成されるBMD密度が 1×10^4 個/cm²以上、ウェーハ径方向におけるBMDの密度の最大値／最小値比が3以下で、その表面にエピタキシャル層を形成させたことを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハ。

【請求項 3】

チョクラルスキー法（CZ法）により引き上げ育成するシリコン単結晶の製造方法において、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³未満で、単結晶の温度が1370～1310℃の範囲である領域にて、引き上げ軸方向の平均温度勾配を単結晶中心部ではGc(℃/mm)外周部ではGe(℃/mm)とするとき、Gc/Geを1.0～1.5とし、かつ温度が1200℃から1000℃まで冷却される時間を50分以下、さらに1030から920℃まで冷却される時間を30分以下として単結晶を育成し、その単結晶から採取することを特徴とするシリコン単結晶ウェーハの製造方法。

【請求項 4】

請求項3に記載のシリコン単結晶より採取したウェーハを水素ガス、アルゴン

ガスまたはヘリウムガスあるいはこれらの混合ガス中で、1100～1250℃にて1～4時間加熱するアニール処理を施すことを特徴とする請求項1に記載のシリコンアニールウェーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は半導体デバイスに使用されるシリコンウェーハとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスに用いられるシリコンウェーハは、主としてチョクラルスキ法（CZ法）による単結晶から切り出し加工して製造される。CZ法は石英るっぽ内の溶融したシリコンから種結晶を用い凝固させつつ引き上げ、シリコン単結晶を成長させる方法である。溶融したシリコンには原料や石英るっぽからの酸素が溶け込んでいて、これがシリコンの凝固とともに単結晶中に取り込まれ、冷却すると固溶度が低下するので過飽和な状態で存在し、これがデバイスの製造過程における熱処理中に酸化物として析出してくる。

【0003】

この酸素析出物、あるいは析出に誘発されて生じる欠陥はBMD（Bulk Micro Defect）と呼ばれ、ウェーハ表面のデバイスが形成される部分すなわち活性領域に存在すると、デバイスの特性を劣化させる要因となる。その反面、活性領域でない基板内部に存在する場合、デバイスの製造過程では避けられない金属不純物の浸入による活性化領域の汚染に対し、これら金属不純物を捕獲するゲッタリングサイトとして有効に作用する。

【0004】

BMDのゲッタリング作用を有効に活用するため、DZ-IG（Denuded Zone-Intrinsic gettering）処理が用いられている。これはウェーハを窒素、酸素またはこれらのガスの混合雰囲気中にて1150℃程度で加熱し、その後さらに500～900℃にて数時間以上加熱するなどの熱サイクル処理を施すもので、高温に曝すこ

とによりウェーハ表面近傍の酸素を外方に拡散させて、表層に酸素析出物やそれに誘起される欠陥が存在しない低酸素濃度のデヌーデッド層（DZ）を形成させ、低温で熱処理することにより、ウェーハ内部にゲッタリング効果を有するBMDを形成させる。

【0005】

このようなDZ-IG処理を施すと特性良好なデバイスの採取率の高い高品質のウェーハが得られるが、処理に長時間要することや、処理効果の変動が大きいことなど、生産コストを増大させてしまう。さらに、ウェーハには多くの場合、単結晶育成時に形成されるグロウンイン（Grown-in）欠陥（as grown欠陥ともいう）の一つであるCOP（Crystal Originated Particle）欠陥（ウェーハ内部にある場合は赤外線散乱体欠陥ともいわれる）が存在しており、これはDZ-IG処理では除去することができない。COP欠陥は大きさが $0.1\mu\text{m}$ 前後で、単結晶中に $10^5\sim10^6$ 個/ cm^3 程度あり、現状の半導体デバイスの製造工程においては、デバイスの特性不良をもたらす主要因となっている。

【0006】

COP欠陥を低減させるのに、水素やアルゴンなど非酸化性雰囲気中で 1200°C 程度の高温に加熱する方法がある。この方法は高温に加熱するだけの処理で、ウェーハの表層のCOP欠陥の存在密度を減少させ、前述の酸素の外方拡散も兼ねさせることができるので、ウェーハ表層のデバイス活性領域に酸素析出物やCOP欠陥のない高品質のウェーハを容易に製造できる可能性がある。

【0007】

たとえば、特許文献1には、希ガス、酸素、窒素、酸素／窒素混合物、および水素からなる群から選択される雰囲気ガス中にて、 1000°C 以上で1時間以上加熱のアニーリング処理をおこなうウェーハの発明が提示されている。この場合、ウェーハ採取用の単結晶は、酸素濃度を $4\times10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上とし、単結晶育成時の冷却にて $850\sim1100^\circ\text{C}$ の温度範囲に保持される時間を80分未満とするか、または窒素のドーピング濃度を少なくとも $1\times10^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ とする。この単結晶育成時の上記温度範囲の冷却を早くすることにより、COP欠陥の大きさは小さくなり、アニーリング処理による欠陥の減少が効果的におこなわれるとしている

【0008】

この方法の場合、ウェーハ表面に無欠陥層が容易に形成できるとしても、内部のゲッタリング効果を有するBMDに関しては、何も記載されていない。しかしながら窒素の添加は、以前よりシリコン結晶を強化する効果が知られているが、グロウンイン欠陥ばかりでなく酸素析出や高温酸化熱処理によって生じる酸化誘起積層欠陥(OSF:Oxidation induced Stacking Fault)などの発生挙動にも影響をおよぼす。非特許文献1には、同じ酸素含有量でも窒素が 5×10^{14} atoms/cm³添加されると、直径200mmの単結晶の場合リング状のOSF発生潜在領域がウェーハ外周から内側へ50mmまでの領域に発生し、 3×10^{15} atoms/cm³添加されるとほぼ全面に発生するなど、窒素の濃度により酸素析出が大きく影響を受けることが示されている。

【0009】

また、エピタキシャルウェーハのゲッタリング効果向上を目的とした発明に関する特許文献2によれば、ウェーハのOSF発生潜在領域の上にエピタキシャル層を形成させると、酸素析出物核はエピタキシャル層形成時の高温加熱においても消失せず、これが効果的なゲッタリングサイトとして機能するとしている。そして、通常は単結晶の引き上げ軸を中心にしてリング状に発生するOSF潜在領域の幅を拡大しウェーハ全面に発生させるため、窒素を 1×10^{13} atoms/cm³以上ドープするのがよいことを提示している。

【0010】

さらに、特許文献3にはドーピングする窒素濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1.2 \times 10^{15}$ atoms/cm³とし、結晶育成中の1100~700℃の温度領域の通過時間を200分以下とすることにより、OSFリングに起因するBMD密度のウェーハ面内における不均一性を解消する製造方法の発明が開示されている。

【0011】

以上のように、ウェーハ表層のデバイス活性領域に酸素析出物やCOPなどの欠陥がなく、かつ内部にはゲッタリングサイトとなるBMDを有するアニール処理したウェーハに関して、窒素をドーピングすることによりCOP欠陥の大きさ

をアニール処理で容易に消失する小さなものとし、かつ内部のBMDを十分かつ均一に分布させる方法が種々検討されている。しかしながら、窒素のドーピングは、偏析が大きく育成する単結晶全体にわたって含有量を均一にさせることは容易ではないため、とくに高濃度の窒素ドーピングを要するとすれば、この高濃度の結晶領域を満足する部分は僅かしか得ることができず、歩留まりが悪く実用生産への適用は困難である。

【0012】

【特許文献1】

特開平10-98047号公報

【特許文献2】

特開平11-189493号公報

【特許文献3】

特開2001-199795号公報

【特許文献4】

特開2002-187794号公報

【非特許文献1】

K. Nakai : "Nitrogen and Carbon Effect on the Formation of Grown-in Defects and Oxygen Precipitation Behavior", 第52回日本結晶成長学会、バルク成長分科会資料 (2002年2月8日、P6 ~P9)

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ウェーハ内部には十分多くかつ均一にBMDの分布する、表面に無欠陥層を形成させたアニールウェーハ、または表面に健全なエピタキシャル層が形成されたエピタキシャルウェーハと、その製造方法の提供にある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、水素ガス、アルゴンガスなどの希ガス、またはこれらの混合ガス中で高温加熱するアニール処理をおこなって無欠陥層を表面に形成させるか、

あるいは表面にエピタキシャル層を形成させた後においても、ゲッタリング作用を有するBMDが、内部に十分かつ面方向均一に分布しているシリコンウェーハを得るため、種々の検討をおこなった。

【0015】

種々のウェーハにてアニール処理を実施してみると、COP欠陥は、全般にその大きさが小さく、かつとくに大きなものがなければ、表面層においてはその数が多くても消失させ得ることが確認できた。そこでまずCOP欠陥を微細化させる効果のあることから、窒素ドーピングの効果を調査した。その結果、通常の単結晶引き上げ条件で、COP欠陥が微細化する効果が認められた。

【0016】

ところが、リング状OSF発生潜在領域は、窒素ドープ量を増すとともにがウェーハの内側の方へ移行し、その上、幅が広がる傾向を示した。ゲッタリング作用を有するBMDは、OSF発生をもたらす高温で安定な核となる酸素析出物と考えられる。したがってBMDの分布状態は、OSF発生潜在領域の分布の変化に付随して変化するが、アニール処理をおこなうと、その量は変化しても分布は大きくは変化しない。

【0017】

このように、リング状OSF発生潜在領域がウェーハの内側に移行してきた場合、BMD密度のウェーハ面内分布が変化し、その最大値と最小値の差が大きくなり、不均一になってくる。さらに窒素ドープ量を増していくとOSFはその密度が増加し、ウェーハ全面に均一に分布するようになる。このOSFまたはBMD密度の不均一を十分小さくするには、 10^{15} atoms/cm³を超える窒素ドープが必要であった。しかしこの窒素濃度は、その溶解度から単結晶に含有させ得る限界に近いドープ量であり、単結晶の全長にわたってこの高い窒素濃度を維持することは困難である。

【0018】

ウェーハ上で観察されるリング状OSF発生潜在領域は、通常、単結晶の引き上げ速度を速くすると外周の方へ移行し、引き上げ速度を遅くすると内側に移行する。従来、OSFの影響を避けるため、リング状OSFがウェーハの外周近く

にあり、内側がグロウンイン欠陥の一つであるCOP欠陥が主として発生しやすい領域となる条件で、単結晶の育成がおこなわれてきた。これは、COP欠陥はデバイスの特性不良発生における影響が比較的小さく、さらに単結晶を高速で育成することが可能なためであった。

【0019】

これに対し、集積回路の高密度化および高精細度化に伴い、COP欠陥も極力低減する必要が増してきたことから、リング状OSF発生潜在領域の近傍に現れるグロウンイン欠陥発生のきわめて少ない領域を拡大し、ウェーハ全面がその無欠陥領域となるような単結晶育成方法が種々提案された。

【0020】

その一つに特許文献4に開示された発明の方法がある。これは、CZ法の単結晶の引き上げ育成において、融液から引き上げる単結晶の中心部が融点から1370°Cまである温度域で、単結晶引き上げ軸方向の温度勾配が中心部はGc、外周部ではGeとするとき、Gcが2.8以上かつGc/Geを1以上として引き上げをおこなうものである。

【0021】

このような、凝固直後の温度域で中心部の温度勾配の方が外周部より大きい単結晶内の温度分布は、引き上げ直後の冷却帶の構造（ホットゾーン）の構造、すなわち、るつぼとヒーターの相対的位置、熱遮蔽体の形状、融液面から熱遮蔽体までの距離、熱遮蔽体および冷却部材と単結晶表面との間隔、等の調整により実現できる。そして、内部はCOP欠陥発生域であり、外周部にOSF発生潜在領域が多少残存するような引き上げ速度で育成をおこなえば、全面にわたってグロウンイン欠陥の極めて少ないウェーハができる。

【0022】

ところがこのウェーハは、酸素析出物形成のための熱処理をおこなうと、十分なBMDが形成されるが、アニール処理をおこなったときには、BMDの形成が必ずしも安定しないことがわかつてきた。

【0023】

しかし、このような構造の冷却帶を用いた単結晶の育成方法は、ウェーハ面内

における酸素濃度分布あるいはCOP欠陥の分布等をより均一化している可能性がある。そこで、この特許文献4に示された引き上げ育成時の温度分布を実現できる構造を有する装置を用い、アニール処理を施すウェーハを主対象に、単結晶の育成製造方法を検討した。

【0024】

一般に引き上げ速度をより速くすれば、COP欠陥の大きさは小さくなる傾向がある。そして、前述のようにアニール処理をおこなう場合、COP欠陥については、全般に大きさが小さくかつとくに大きなものがなければ、その数が多くても消失させることができる。そこで、上記の育成装置を用い、引き上げ速度を速くしてみると、COP欠陥の発生数は増大するが、その大きさは小さくなっている傾向が認められた。

【0025】

しかしながら、アニール処理にて表面層のCOP欠陥をより確実に消失させるには、必ずしも十分でないと思われたので、さらに窒素ドープについて検討してみると、比較的少ないドープ量でCOP欠陥を消失可能な大きさまで小さくできることが見出された。しかしこの場合、窒素量を増していくとウェーハ面内方向の密度分布の不均一が大きくなる。

【0026】

これは、上述のホットゾーンを改良した育成装置では、リング状OSF発生潜在領域の位置がより外側に発生する傾向にあるが、COP欠陥をより小さくするために引き上げ速度を速くすることと、窒素を添加しそして増加させたことが重複していることによると思われる。すなわちドープ量が少ない間は、リング状OSF発生潜在領域は外周近傍またはそれより外にあるが、窒素量が多くなるとウェーハの内側に入ってくるようになるので、窒素のドープ量は、多すぎないよう限定する必要があると考えられる。

【0027】

ホットゾーンを改良し凝固点から1300℃までの温度域でGc/Geが1.12とした装置を用い、酸素濃度を $15 \times 10^{17} \sim 17 \times 10^{17}$ atoms/cm³として窒素をドープした単結晶を作製した。得られたウェーハにてOSFを発生させ、その密度を調査し

てみると、窒素量を増すとともにOSFがウェーハの内側に移行するが、生じたOSF密度の最大値は、図1に示すようにある値を超えると急激に増大する。このOSF密度が増大したウェーハでは、BMD密度の最大値と最小値との差が大きくなっており、面内でのばらつきが大きい。したがって、BMDの密度分布を均一にするには、窒素のドープ量を限定する必要がある。

【0028】

このように、ホットゾーンの温度分布を改良した装置を用い、含有範囲を限定して窒素ドープをおこなえば、COP欠陥の大きさを小さくして、しかもBMDの密度分布を均一にできることがわかった。

【0029】

そこで、引き上げ速度やホットゾーンの温度分布、窒素量など単結晶の育成条件と、COP欠陥の発生状況およびBMDの密度との関係をさらに詳細に調査の結果、1200～1000℃の温度域の滞在時間および1030～920℃の温度域の滞在時間も、大きく影響してくることもあきらかになった。

【0030】

1200～1000℃の温度域の滞在時間を短くすると、COP欠陥を全体として小さくでき、粗大なCOP欠陥の発生を抑止できる。この温度域では、単結晶に取り込まれた空孔が過飽和になることでCOP欠陥の形成がおこなわれるので、滞在時間が短ければ、COP欠陥の成長が抑止されるではないかと思われる。また、1030～920℃の温度域の滞在時間も短くすると、BMDの分布の均一化が改善される。これは、この温度域ではOSFの核が形成し始めると考えられ、この核の形成を抑止することにより、BMDの均一化が促進されるのではないかと思われた。

【0031】

このようにして、単結晶育成時の引き上げ直後の高温域における温度分布を改善した引き上げ装置を用い、窒素を少量添加し、その上で、さらにより低い温度域の滞在時間を短くすることにより、小さなCOP欠陥が分布し、かつBMDの分布の均一化を図ることができた。

【0032】

上述のようなウェーハは、エピタキシャルウェーハの基板材として用いれば極めて有効であることが予想された。エピタキシャルウェーハは、通常、基板となる素材ウェーハの表面を研磨後、反応炉内で高温に加熱し、SiHCl₃などSiを含む原料ガスを水素などのキャリヤーガスとともに炉内に導入して、表面で熱分解させて欠陥のない高純度の単結晶薄膜層、すなわちエピタキシャル層を形成させる。このとき、基板表面の欠陥に基づくと考えられる積層欠陥が多発することがある。

【0033】

アニール処理は1100～1250℃でおこなわれるが、この温度範囲はエピタキシャル層を形成させる温度とほぼ同じであり、この温度での加熱が表面のCOP欠陥を消失させるとすれば、その上に形成されるエピタキシャル層の欠陥発生も抑制されるのではないかと推定される。また、基板内のBMDは、他のウェーハと同様十分かつ均一に存在していることが望まれるが、上述のウェーハではBMDの分布も改善される。

【0034】

そこで、種々育成条件の異なるウェーハにてエピタキシャルウェーハを作製してみた結果、通常条件にて窒素ドープをおこなって得られたウェーハの場合、エピタキシャル層の欠陥は、ウェーハ外周部に多発することが認められた。この領域はエピタキシャル層成長処理を施す前のウェーハにおいてOSFが多発する部位に対応している。この場合、エピタキシャルウェーハ内に形成されるBMD密度の面内バラツキも極めて大きいことがわかった。これに対し上述の好ましいアニールウェーハを得ることのできるウェーハ母材の場合、欠陥が極めて少なくかつBMDが均一に分布したすぐれたエピタキシャルウェーハとなることがわかった。

【0035】

以上のような検討結果に基づき、さらに効果が顕著になる条件の限界を確認して本発明を完成させた。本発明の要旨は次のとおりである。

【0036】

(1) アニール処理により表面に無欠陥層を形成させたアニールウェーハであつ

て、母材ウェーハは、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³未満の単結晶のCOP欠陥発生領域からなり、COP欠陥の大きさは最頻値が $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ $0.2\mu\text{m}$ を超えるものが多く、酸素析出評価熱処理を施したときに形成される酸素析出物密度が 1×10^4 個/cm²以上、ウェーハ径方向における酸素析出物の密度の最大値／最小値比が3以下で、表面にはCOP欠陥が存在しない無欠陥層が深さ $5\mu\text{m}$ 以上形成されていることを特徴とするシリコンアニールウェーハ。

【0037】

(2) 表面にエピタキシャル層を形成させたウェーハであって、母材ウェーハは、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³未満の単結晶のCOP欠陥発生領域からなり、COP欠陥の大きさは最頻値が $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ $0.2\mu\text{m}$ を超えるものが多く、酸素析出評価熱処理を施したときに形成される酸素析出物密度が 1×10^4 個/cm²以上、ウェーハ径方向における酸素析出物の密度の最大値／最小値比が3以下で、その表面にエピタキシャル層を形成させたことを特徴とするシリコンエピタキシャルウェーハ。

【0038】

(3) チョクラルスキー法(CZ法)により引き上げ育成するシリコン単結晶の製造方法において、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³未満で、単結晶の温度が1370～1310℃の範囲である領域にて、引き上げ軸方向の平均温度勾配を単結晶中心部ではGc(℃/mm)外周部ではGe(℃/mm)とするとき、Gc/Geを1.0～1.5とし、かつ温度が1200℃から1000℃まで冷却される時間を50分以下、さらに1030から920℃まで冷却される時間を30分以下として単結晶を育成し、その単結晶から採取することを特徴とするシリコン単結晶ウェーハの製造方法。

【0039】

(4) 上記(3)のシリコン単結晶より採取したウェーハを水素ガス、アルゴンガスまたはヘリウムガスあるいはこれらの混合ガス中で、1100～1250℃にて1～4時間加熱するアニール処理を施すことを特徴とする上記(1)のシリコンアニールウェーハの製造方法。

【0040】

【発明の実施の形態】

本発明のシリコンウェーハは、その素材となる単結晶の育成段階において窒素のドープ量を 1×10^{14} atoms/cm³未満であることとする。これは、窒素を少量ドープするとCOP欠陥の大きさを小さくし、欠陥の大きさの最頻値を低下させ、最大値を小さくする効果があるからである。さらにアニール処理によるBMD発生量の減少を抑止する効果もある。この効果は、窒素量が少なくとも十分に現れ、ドープ量が多少変動しても認められるが、望ましいのは 0.1×10^{14} atoms/cm³以上含有させることである。しかし 1×10^{14} atoms/cm³以上になると、図1に示したように、OSFの発生密度が増大し、ウェーハ面内におけるBMDの密度分布の変動が大きくなってくる。

【0041】

酸素濃度はとくには限定しないが、 $11 \times 10^{17} \sim 17 \times 10^{17}$ atoms/cm³(ASTM F-121, 1979)の範囲にあることが望ましい。これは少なすぎるとゲッタリング作用を有するBMDの数が不十分になってくるからであり、多すぎるとウェーハ面内のBMD密度の不均一が増大し、エピタキシャルウェーハではエピタキシャル層にまで積層欠陥が発生してくるからである。

【0042】

また、ウェーハの大部分、すなわちウェーハ直径の内側80%以上がリング状OSFの内側に相当するCOP欠陥発生領域であることが好ましい。これはCOP欠陥はアニール処理により消滅させることができると、他の欠陥、たとえば転位クラスター欠陥などは熱処理などでは消失させることができないからである。

【0043】

COP欠陥の大きさは最頻値が $0.1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ $0.2 \mu\text{m}$ を超えるものがないものとする。これは最頻値が $0.1 \mu\text{m}$ を超える場合、アニール処理で十分消滅させることができず、大きさが $0.2 \mu\text{m}$ を超える欠陥は、ボイドのような欠陥として残存してしまうからである。

【0044】

ここで、COP欠陥の計測は、OPP装置（アクセントオプティカルテクノロジーズ社製、Oxygen Precipitate Profiler）を用い、研磨したウェーハ表面にて欠陥の大きさおよび分布密度を測定する。

【0045】

図2に欠陥の大きさと、その大きさの欠陥の存在密度との関係を測定した例を示す。図中、B比較例として示したのは、育成中の凝固直後におけるGc/Geが1.2で、窒素は特にドープしなかったものである。欠陥の大きさの最頻値は0.13 μm で、0.2 μm を超える欠陥が存在しており、アニール処理をおこなった場合、極表層は無欠陥とすることができたが、表面直下にはCOP欠陥が残存していて、十分な無欠陥層を形成させることができなかった。

【0046】

これに対し、図2のAとして示した例は、窒素量が $0.72 \times 10^{14}\text{atoms/cm}^3$ で、1370~1310°C間におけるGc/Geを1.12としたもので、欠陥の大きさの最頻値が0.73 μm でかつ0.2 μm を超える欠陥は存在せず、アニール処理後には、7 μm を超えるCOP無欠陥層が得られている。

【0047】

酸素析出物すなわちBMDの密度は、乾燥酸素雰囲気中にて1000°C、16時間の酸素析出評価熱処理を施した後、ウェーハを半分に劈開破壊し、破面でライト液にて2 μm 厚さのエッティングをおこない、光学顕微鏡にてエッチピットの密度を測定する。この酸素析出評価熱処理を施したときに、ウェーハ内部に形成される酸素析出物密度が $1 \times 10^4\text{個/cm}^2$ 以上 ($5 \times 10^7\text{個/cm}^3$ 以上) であり、ウェーハの径方向における酸素析出物の密度の最大値／最小値比が3以下であることとする。

【0048】

ウェーハ内部に形成される酸素析出物密度は、 $1 \times 10^4\text{個/cm}^2$ を下回ると表面の活性域に形成されるデバイスに対する不純物元素のゲッタリング作用が不足する傾向になるが、 $1 \times 10^4\text{個/cm}^2$ 以上あればよいと考えられる。そしてウェーハの面方向におけるBMD密度の最大値／最小値の比が3を超える場合、ウェーハ面の場所によるゲッタリング効果のバラツキが大きくなる。また、BMD密度分布の面内不均一が増大してくると、ウェーハ処理工程において反りが発生するおそれがあり、そのためにも最大値／最小値の比が3を超えないようにする必要がある。

【0049】

温度が1370~1310°Cの範囲でGc/Geが1.0である条件にて、窒素ドープ量を変えて育成した単結晶の、ウェーハ面内のBMDすなわち酸素析出物の密度を調査した例を図3に示す。この例では、窒素量が 0.12×10^{14} atoms/cm³または 0.78×10^{14} atoms/cm³の場合、最大値/最小値の比は3以下であるが、 9.4×10^{14} atoms/cm³では5を超えている。窒素量が 26×10^{14} atoms/cm³と多くなると、ウェーハ面内の均一性は良好であるが、単結晶の一部でしかこのような高窒素は実現できない。

【0050】

ウェーハ表面にCOP欠陥に対する無欠陥層を形成させるアニーリング処理は、通常採用される水素ガス、アルゴンガスまたはヘリウムガスあるいはこれらの混合ガス中で、1100~1250°Cにて1~4時間加熱するものとするが、上述のようなCOP欠陥状態であるウェーハを用いれば、ウェーハ表面に表面から深さ $5\mu\text{m}$ 以上にわたって無欠陥層を形成させることができる。

【0051】

近年の集積回路の微細化から、回路構成要素がCOP欠陥の大きさに近づいているが、ウェーハ表面の活性化領域に形成される集積回路は、深さ $5\mu\text{m}$ 以内の範囲である。したがって、ウェーハとしては、COP欠陥の無欠陥層の表面からの深さを $5\mu\text{m}$ 以上とすれば、この欠陥の影響を排除できる。

【0052】

また、上記の範囲で窒素を含み、かつ酸素析出評価熱処理にて酸素析出物密度が 1×10^4 個/cm²以上であるウェーハは、上記温度範囲の処理にて、十分なBMDが形成される。1100~1250°Cは、通常のエピタキシャル成長の処理温度と同じ温度範囲であり、このウェーハを素材として用いれば、健全なエピタキシャル層を有する、均一で効果的なゲッタリング作用を備えた、すぐれたエピタキシャルウェーハとすることができます。このエピタキシャル層を形成させる条件は、通常適用される範囲のものでよく、特に限定はしない。

【0053】

上述のウェーハ、すなわちアニールウェーハ、またはエピタキシャルウェーハを得るための母材単結晶の製造方法は、まず、CZ法によるシリコン単結晶の製

造方法において、育成中単結晶の温度が1370～1310℃の範囲である領域で、引き上げ軸方向の平均温度勾配が単結晶中心部ではGc（℃／mm）、外周部ではGe（℃／mm）とするとき、Gc／Geを1.0～1.5とし、さらに1200℃から1000℃まで冷却される時間を50分以下とし、かつ1030℃から920℃まで冷却される時間を30分以下とする。

【0054】

1370～1310℃の温度域で、Gc／Geを1.0～1.5とするのは、この条件で単結晶の育成をおこなうと、COP欠陥分布およびBMD密度の分布のいずれも、ウェーハ面内における均一性が向上するためである。上記温度範囲においてGc／Geが1.0を下回ると、とくにCOP欠陥の0.2μmを超える大きさのものが生じないようにすること、およびBMD密度の最大値／最小値の比を3以下にすることが実現できなくなる。

【0055】

すなわち、Gc／Geが1.0を下回ると、窒素をドープしなくても結晶の外周部にOSF発生潜在領域が発生しやすくなり、ウェーハ面内のCOP欠陥分布やBMD密度の分布の均一性を悪くする。しかし、Gc／Geを大きくし過ぎて1.5を超えるようになれば、冷却による歪みが増大し結晶破断のおそれが出てくる。

【0056】

上記条件での単結晶育成において、さらに1200℃から1000℃まで冷却される時間を50分以下とし、かつ1030℃から920℃まで冷却される時間を30分以下とする。これは、冷却中の1200℃から1000℃までの滞在時間が50分を超えると、COP欠陥の大きさの最頻値が大きくなってくるからである。また、1030℃から920℃までの滞在時間は30分を超えると、BMD密度分布の均一性が悪くなり、最大値／最小値の比が3を超えてしまうおそれがあるからである。これらの温度域での滞在時間は、短ければ短いほど効果が大きいが、単結晶の引き上げ速度と冷却方法から、自ずから限定される。

【0057】

【実施例】

〔実施例1〕

ホットゾーンの冷却条件を変えることのできるCZ炉を用い、育成過程において、窒素ドープ濃度、1370～1310℃の温度範囲のGc/Ge比、1200～1000℃の間の滞在時間、および1030～920℃の滞在時間を変え、直径200mmのp型、比抵抗 $10\Omega\text{ cm}$ で、酸素濃度が約 $14\times10^{17}\text{atoms/cm}^3$ のシリコン単結晶の育成をおこなった。試作した単結晶の育成条件について表1に示す。

【0058】

得られた単結晶から円板状試料を切りだし、窒素ガス中にて650℃、30分の熱処理を施した後ウェーハに加工し、COP欠陥の大きさおよび分布、BMDの密度分布、アルゴン中1200℃1時間加熱のアニール処理後の、無欠陥層の厚さ測定およびBMDの密度の測定等をおこなった。

【0059】

COP欠陥の測定は、OPP装置（アクセントオプティカルテクノロジーズ社製、Oxygen Precipitate Profiler）を用いておこなった。BMDは乾燥酸素雰囲気中にて1000℃、16時間の加熱処理後、ウェーハを中心で半分に劈開し、劈開断面をライト液にて $2\mu\text{m}$ の深さエッチングし、光学顕微鏡にて10mm間隔でエッチピットの密度を測定した。これらの測定結果も合わせて表1に示す。

【0060】

【表1】

表 1

試験番号	酸素濃度 (10 ¹¹ atoms/cm ³)	窒素濃度 (10 ¹⁴ atoms/cm ³)	融点～ 1350°C 間	1370～ 1310°C 間	1200～ 1000°C間 滞在時間 (min)	1030～ 920°C間 滞在時間 (min)	COP欠陥寸法			BMD密度
							最頻値 (μm)	最大 (μm)	平均 (10 ⁴ 個/cm ²)	
1	13.4	0.87	0.27	1.00	* 56	* 40	* 0.12	* 0.22	16.2	1.4 比較例
2	14.0	* 7.80	0.27	1.00	* 56	* 40	0.09	0.19	23.2	* 3.1 "
3	11.1	0.28	0.26	1.12	35	23	0.07	0.16	6.0	2.2 本発明例
4	11.8	0.72	0.26	1.12	35	23	0.07	0.15	25.0	1.7 "
5	12.4	0.83	0.25	1.08	41	27	0.07	0.16	25.0	2.4 "
6	13.6	0.62	0.22	1.00	45	30	0.08	0.15	37.0	2.4 "

* 印は本発明範囲外であることを示す。

【0061】

表1の試験番号1および2は、ホットゾーンの改良により1370～1310℃の温度範囲のGc／Ge比を1.00としているが、1200～1000℃の間の滞在時間、および1030～920℃の滞在時間は、本発明にて定める範囲を超えていている。この場合、試験番号1は窒素ドープ量が少ないためと思われるが、最頻値を示すCOP欠陥寸法は0.12μmと大きく、最大の欠陥寸法は0.2μmを超えている。一方、窒素ドープ量の多い試験番号2は、COP欠陥の大きさは小さくなっているが、BMDの最大値と最小値との比は3を超えていている。

【0062】

これに対し、上記各条件が本発明の範囲を満足する場合を試験番号3～6に示すが、COP欠陥の大きさは小さくかつBMD密度の分布も最大値／最小値の比が3以下となっていることがわかる。

【0063】

これらのウェーハ母材を用い、アルゴン中1200℃1時間加熱のアニール処理をおこなってアニールウェーハとした後、COP無欠陥層の深さを評価した。これは、表面から所定深さ研磨後、熱処理して厚さ25nmのゲート酸化膜を形成させ、さらに低圧化学蒸着法にて厚さ400nmのポリシリコン膜を堆積して、リンをドーピングし、その後レジストコート、マスク、現像およびエッティングを施して、電極面積8mm²のゲート電極を形成させた。これらの処理をおこなった後、電流注入TDDDB (Time dependent Dielectric Breakdown) 法による酸化膜耐圧特性の評価をおこなった。そして、電荷注入量0.1C/cm²で絶縁破壊を起こさなかったチップを良品とし、95%以上の良品率が確保された、表面からの基板深さ（鏡面研磨量）までをCOP無欠陥層とした。この評価結果を表2に示す。

【0064】

またエピタキシャルウェーハは、試験番号1、4、5、6の母材を用い、SiHC13にて水素をキャリヤガスとし、1125℃にて表面に2μmのエピタキシャル層を形成させた。エピタキシャル層の欠陥は表面を表面検査装置（KLAテクニコール社製サーフスキャンSP-1）にて検出し、BMD密度については前記と同様に劈開断面を2μmライト液によりエッティングし欠陥を検出した。これらの結果も

表2に合わせて示す。

【0065】

【表2】

表 2
アニール処理後

試験番号	アニール処理後			エピタキシャル層形成処理後			備考	
	無欠陥層厚さ (mm)	BMD密度		エピタキシャル欠陥密度 (個/ μm^2)	BMD密度			
		平均 (10^4 個/ cm^2)	最大値 /最小値		平均 (10^4 個/ cm^2)	最大値 /最小値		
1	* 2.1	28.5	2.8	24	26.4	* 88	比較例	
2	6.8	35.0	* 5.9	—	—	—	〃	
3	6.4	32.9	1.4	—	—	—	本発明例	
4	8.0	24.7	1.4	3	5.2	2.2	〃	
5	8.5	37.5	1.6	4	21.7	1.2	〃	
6	7.8	49.3	2.8	9	14.5	2.1	〃	

* 印は本発明範囲外であることを示す。 「—」は処理をおこなわなかったもの。

【0066】

表2の結果から明らかなように、アニール処理後のウェーハは、試験番号1の場合、COP無欠陥層の厚さが十分でなく、試験番号2ではBMD密度の最大値／最小値比が大きく、不均一である。これに対し、試験番号3～6は、無欠陥層の厚さがいずれも5μmを超え、BMD密度の分布も最大値／最小値比が3を下回っており均一性がすぐれている。

【0067】

また、エピタキシャルウェーハにした場合、試験番号1では、エピタキシャル層に欠陥が多いばかりでなく、BMD密度の分布に偏在を生じるが、試験番号4～6では、均一性が良好である。

【0068】**【発明の効果】**

本発明のアニールウェーハは、表面部に十分な厚さのCOP無欠陥層が形成されており、かつウェーハ内部には十分なBMDが均一に分布している。また、これの母材となるウェーハ上にエピタキシャル層を形成させたエピタキシャルウェーハは、欠陥が少なく内部にBMDが均一に分布している。これらウェーハは、ウェーハ上に形成されるデバイスの動作不良品発生率を大幅に低下し、デバイスの生産性向上に寄与する。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

ドープした窒素濃度と、ウェーハに現れたOSFの密度の最大値との関係を示す図である。

【図2】

COP欠陥の大きさと、その欠陥存在密度との関係の相違を示す図である。

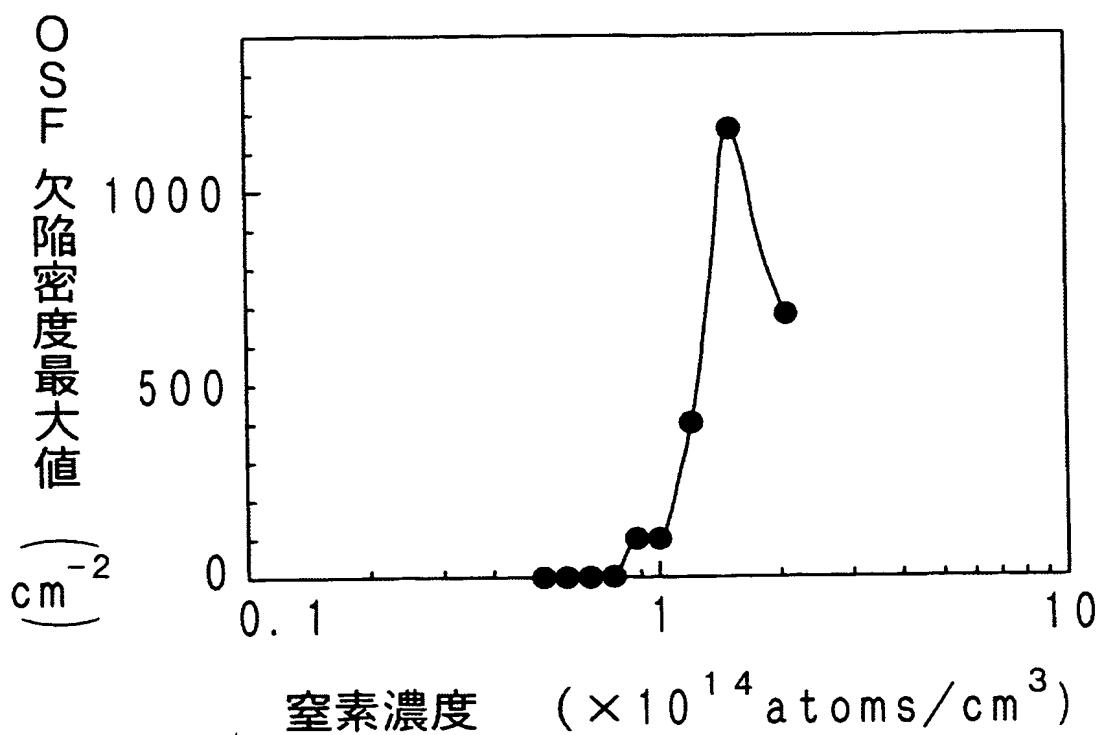
【図3】

ウェーハ面上の位置によるBMD密度の変化が、窒素量により異なることを示す図である。

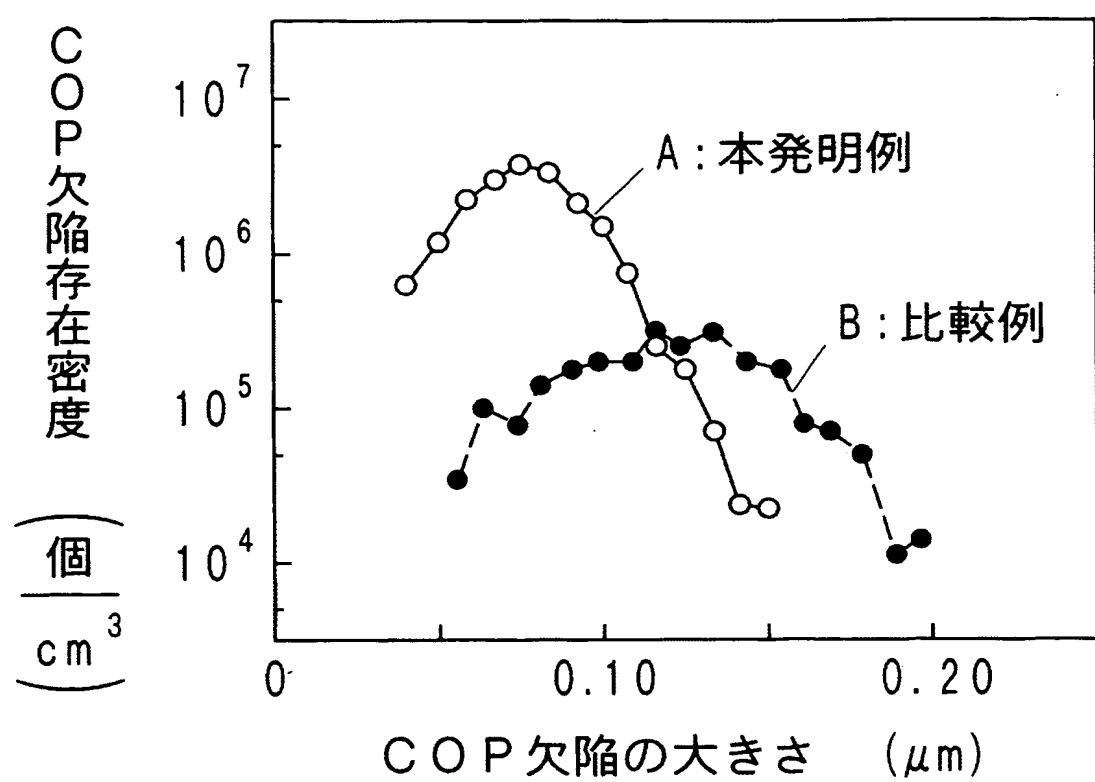
【書類名】

図面

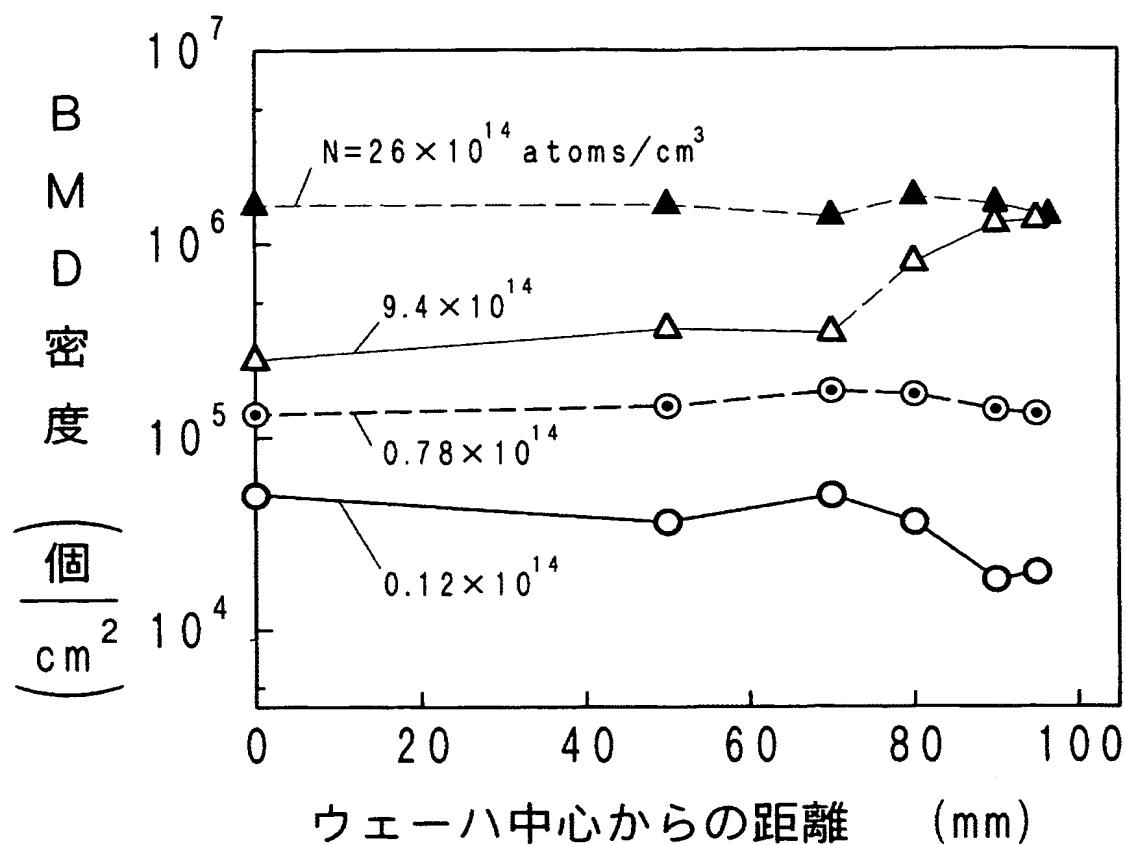
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】均一なBMDと十分な厚さのCOP無欠陥層を持つアニールウェーハまたは欠陥の少ない表層のエピタキシャルウェーハとその製造方法の提供。

【解決手段】窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³未満で、COP欠陥の大きさは最頻値が $0.1\mu\text{m}$ 以下かつ $0.2\mu\text{m}$ を超えるもののがなく、酸素析出物（BMD）密度が 1×10^4 個/cm²以上でウェーハの径方向におけるBMD密度の最大値／最小値比が3以下であり、表面に厚さ $5\mu\text{m}$ 以上のCOP無欠陥層を有するシリコンアニールウェーハ、またはこの母材ウェーハ表面にエピタキシャル層を形成させたエピタキシャルウェーハ。および、育成時 $1370\sim1310^\circ\text{C}$ の範囲では引き上げ軸方向の平均温度勾配の中心部と周辺部との比Gc/Geを $1.0\sim1.5$ とし、かつ温度が 1200°C から 1000°C まで冷却される時間を50分以下、さらに 1030 から 920°C まで冷却される時間を30分以下とする単結晶を用いるウェーハの製造方法。

【選択図】なし。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-097665
受付番号 50300539859
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成15年 4月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 4月 1日

次頁無

出証特2003-3094575

特願 2003-097665

出願人履歴情報

識別番号 [302006854]

1. 変更年月日 2002年 1月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝浦一丁目2番1号
氏 名 三菱住友シリコン株式会社